

資料

水道水中の金属の分析に関する精度管理

日浦 盛夫 高田久美代 信宗 正男

Analytical Quality Control of Metals in Drinking-Water

MORIO HIURA, KUMIYO TAKATA and MASAO NOBUSO

(Received Oct. 29, 1997)

緒 言

平成4年12月の水道法の水質基準改正に伴い、厚生省から水道水質検査における精度管理の実施を徹底するよう指示がだされた。広島県では平成6年度に精度管理委員会を設置し、水道事業者等を中心とする検査機関を対象に外部精度管理調査を開始した。ここに、平成7、8年度に2回にわたって実施した金属類の結果について報告する。

調査方法

1 参加試験機関

広島県内の水道事業者、指定検査機関、衛生研究所等の9機関が参加した。

2 共通試料

分析用の共通試料は、広島県保健環境センターが調製し、各検査機関へ送付した。共通試料は精製水又は水道水に検査対象とする金属を添加して調製し、その濃度は水道の水質基準値付近並びにその1/10付近に設定した。対象とした金属は鉄、マンガン、クロム及び鉛で、共通試料の濃度は、鉄の試料1を0.36mg/l、試料2を0.03mg/l、マンガンの試料1を0.04mg/l、試料2を0.008mg/l、クロムの試料1を0.006mg/l、試料2を0.03mg/l、鉛の試料1を0.056mg/l、試料2を0.004mg/l、試料3を0.009mg/l、試料4を0.04mg/lに調製した。なお、クロムの試料2及び鉛の試料4は水道水を、その他の試料は精製水を用いて調製した。

3 分析方法

各検査機関において、水質基準に関する省令（平成4年12月21日厚生省令第69号）で定める方法により、1試料5回の平行試験を実施した。

4 分析結果の評価

各検査機関の分析結果は、広島県保健環境センターにおいて取りまとめ、異常値の有無（Grubbsの方法、危険率5%）、回収率（添加値に対する測定値の割合）、平行試験の変動係数等により評価、検討した。評価に当たっては、上水試験方法に基づき回収率は0.9-1.1の範囲内、変動係数は10%以下を良好とした。

調査結果

各検査機関の結果を図1に示した。また、各検査機関の平均値をもとに算出した全体の平均値、検査機関間の変動係数等を表1に示した。

1 鉄（図1ア、イ）

試料1では、1機関のデータが棄却されたが、その他は回収率、変動係数ともに良好であった。試料2では、1機関が棄却されたほか、回収率は1機関が良好の範囲を超えたが、各機関内の変動係数は全て10%以下と良好であった。

2 マンガン（図1ウ、エ）

試料1並びに試料2について、それぞれ1機関のデータが棄却されたが、その他は回収率、変動係数ともに良好であった。棄却されたデータはともに同一の機関のものであり、濃度の異なる試料について回収率がともに1.2-1.3と同程度であることから、標準液の調製など共通の原因が考えられる。

3 クロム（図1オ、カ）

異常値として棄却されたものはなく、変動係数は全機関で10%以下と良好であったが、回収率については、試料1で2機関、試料2では3機関が良好の範囲から外れた。

表1 検査機関間の平均値等

項目	試料名	平均値 (mg/l)	標準偏差 (mg/l)	変動係数 (%)
鉄	試料1	0.349	0.027	7.7
	試料2	0.0305	0.0051	16.8
マンガン	試料1	0.0404	0.0038	9.3
	試料2	0.00792	0.0083	10.5
クロム	試料1	0.00551	0.00053	9.5
	試料2	0.0308	0.0040	13.0
鉛	試料1	0.0573	0.0031	5.4
	試料2	0.00412	0.00096	23.2
	試料3	0.00859	0.00188	21.8
	試料4	0.0333	0.0105	31.6

4 鉛 (図1 キーコ)

鉛については2年間にわたって調査を実施した。平成7年度においては、水質基準値付近に設定した試料1は、回収率、変動係数ともに全て良好であった。一方、水質基準値の1/10付近に設定した試料2は、異常値として1機関のデータが棄却されたほか、回収率において3機関、変動係数で2機関のデータが良好とされる範囲からはずれず、また、検査機関間の変動係数も20%を超えている。このように試料2が試料1に比べて相対的にバラツキが大きくなったのは、設定濃度が低いためと考えられる。

この結果を踏まえて、引き続き平成8年度に再度鉛について調査を実施した。精製水を用いて水質基準値の1/10付近に設定した試料3では、異常値として棄却されるデータはなく、また、変動係数は全機関で10%以下と良好であったが、回収率では4機関が良好の範囲をはずれ、試料2と同様の問題が見られた。

水道水に鉛を添加して調製した試料4は、異常値はなく、試験機関内の変動係数も良好であったが、回収率については4機関が0.4~0.7とかなり低く、良好の範囲外となった。これら4機関に共通する分析方法はフレイムレス原子吸光光度法であり、共存物質の影響を除くために使用されるいわゆるマトリックス修飾剤[1,2]を使用せず、分析を行っていた。精製水を用いて基準値付近の濃度に設定した試料1では良好な結果であったことから、これらの機関では水道水中の共存物質の妨害により回収率が低下したのではないかと推測される。フレイムレス原子吸光光度法を採用した他の3機関のうち2機関はマトリックス修飾剤を使用し、1機関は試料を10倍以上希釈して測定を行っており、良好な結果が得られていることからこれも裏付けられる。

フレイムレス原子吸光光度法による鉛の分析方法の検討

2年間の金属類の外部精度管理調査の結果より、鉄、マンガン、クロムについては、個々に問題のあるデータがみられたもののおおむね良好であった。しかし、鉛については、①共通試料の濃度が低い場合にはバラツキが大きくなること、②水道水を用いて調製した共通試料において、フレイムレス原子吸光光度法による分析の場合に回収率に著しい低下が見られたこと、の2点の問題が認められた。そこで、これらの問題点について原因の究明と対策について検討した。

1 定量限界

検出限界付近を含む各濃度段階の標準液ごとについて、繰り返し5回の平行試験を行い各濃度段階の変動係数を求めると図2に示す関係が得られた。濃度と変動係数の回帰式より、変動係数が10%である濃度を定量限界とすると、0.004mg/lとなった。フレイムレス原子吸光光度法による鉛の分析では、上水試験方法においても定量限界は0.005mg/lとされている[3]ことから、機器や測定条件により多少の変動はあっても、定量限界はこの付近の濃度範囲であると考えられる。従って、共通試料2及び3の場合のような低濃度の試料を精度良く分析するためには、加熱濃縮等の前処理により測定試料の濃度を十分に高くしておく必要がある。今回の調査で回収率に問題があった延べ7機関(試料2及び3)の前処理の状況を見ると、6機関が加熱濃縮による操作を行わず、設定濃度のまま直接測定を行っており、定量限界付近での測定がバラツキを大きくしたという推測が支持される。

2 水道水添加回収

水道水に各濃度段階の標準液を添加し、その吸光度を標準溶液のものと比較すると、図3の関係が得られた。水道水添加試料における吸光度は、各濃度範囲にわたって標準液の吸光度より40~50%低く、水道水中のマトリックスの影響を受けているものと考えられる。この測定は、原子化温度(1800~2300℃)、灰化温度(300~1000℃)の範囲で行ったが、吸光度に多少の変動はあるが傾向は変わらなかった。

次に、水道水中のマトリックスによる妨害の除去のため、有効であるとされているマトリックス修飾剤(硝酸パラジウム・硝酸マグネシウム混合溶液)を添加して水道水中の鉛の定量を行った。結果は、表2に示すように、妥当な結果が得られた。

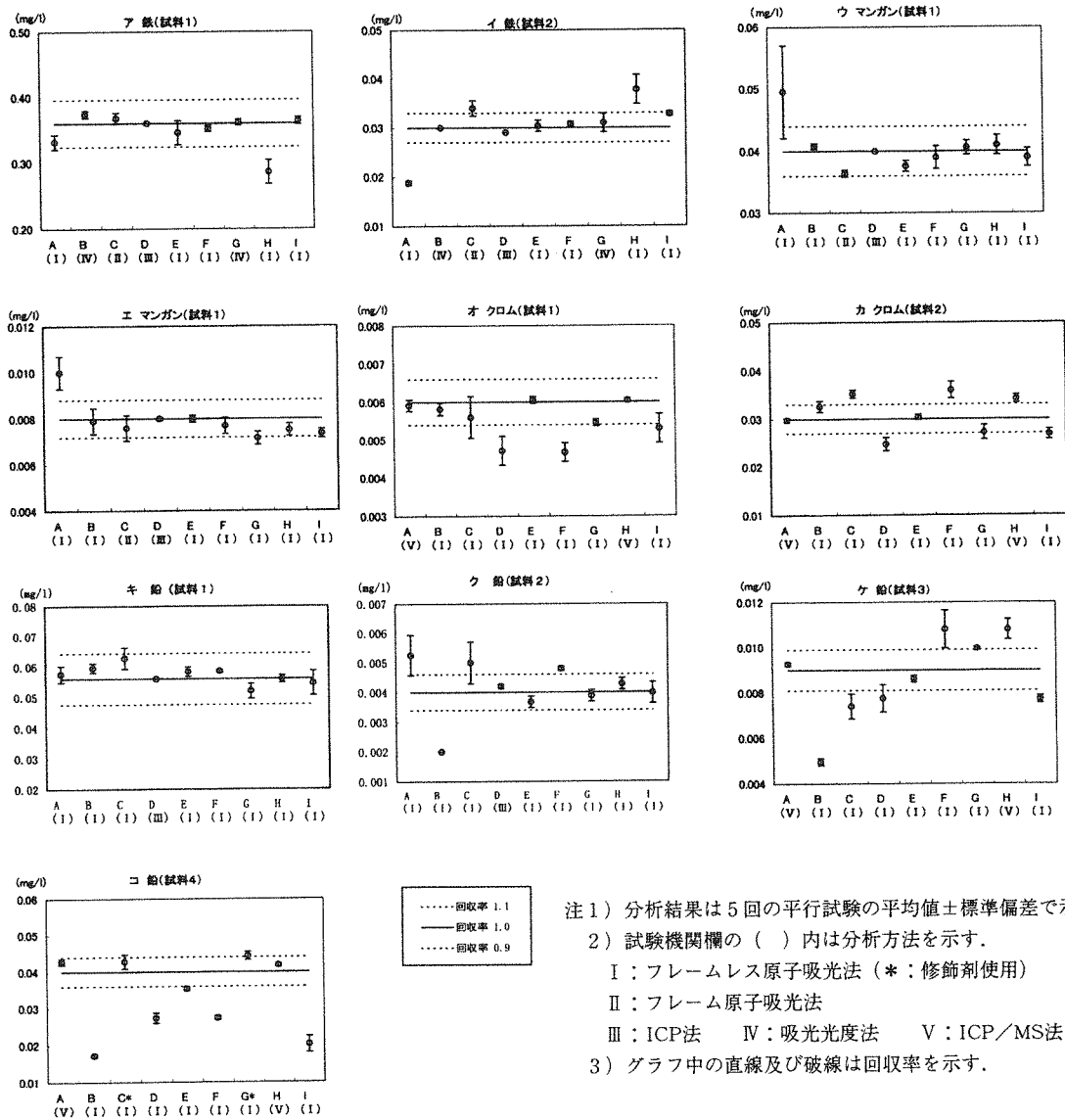


図1 検査機関の分析結果

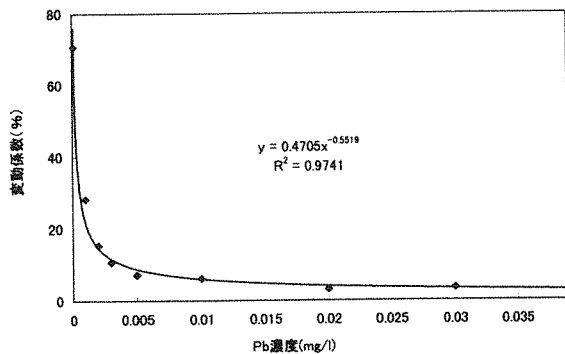


図2 フレームレス原子吸光高度法における鉛の濃度と測定精度の関係

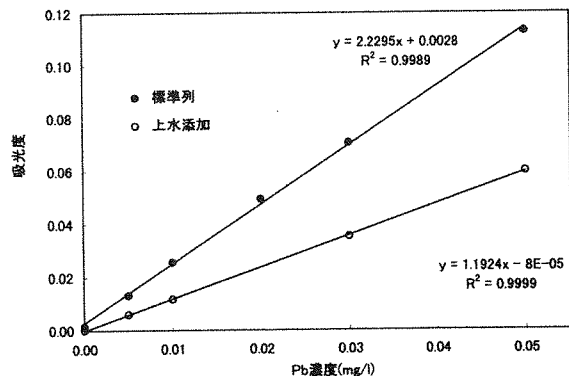


図3 鉛の標準溶液と上水添加試料における濃度と吸光度の関係

表2 水道水添加試料中の鉛の定量

修飾剤	平均値 (mg/l)	標準偏差 (mg/l)	変動係数 (%)	回収率
使用	0.0423	0.0007	1.6	1.06
不使用	0.0218	0.0005	2.2	0.55

まとめ

水道水検査機関を対象に、鉄、マンガン、クロム、鉛について、外部精度管理を実施したところ、結果はおおむね良好であったが、次の注意点が挙げられた。

- ① 一部の機関で異常値として棄却されるデータがあった。棄却されることとなったデータは、単なる分析上のバラツキでなく分析操作上の見過ごすことのできない異常があった可能性が高く、分析実施機関においてその原因究明と対策が必要である。
- ② 鉛の基準値の1/10付近に設定した試料において変動係数及び回収率に問題が見られた。バラツキの

- 第1の原因は定量限界付近での測定にあると考えられる。従って、低濃度の鉛の分析の際は、前処理により測定時の濃度を十分に高くしておく必要がある。
- ③ フレームレス原子吸光光度法による水道水中の鉛の分析において、一部の機関で回収率に著しい低下が認められた。これは水道水中の共存物質の影響によるものと考えられる。水道水など自然水中の鉛の定量に当たっては、標準添加法やマトリックス修飾剤の使用といった共存物質による妨害の除去が必要と思われる。

文 献

- [1] 日本水道協会：上水試験方法 1993年版, 254-255.
- [2] 工業用水試験方法, JIS K10156.3 (鉛 フレームレス原子吸光光度法), 1991年改正.
- [3] 日本水道協会：上水試験方法解説編 1993年版, 361.